

10/527068

Rec 00 MAR 2004 PCT/JP 03/11284  
日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

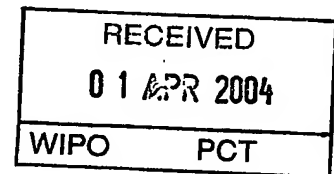
04.09.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 2 年 9 月 9 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 2 6 2 3 1 4  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 2 - 2 6 2 3 1 4 ]



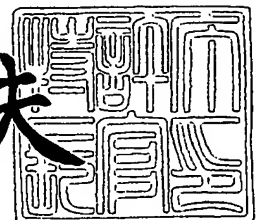
出 願 人  
Applicant(s): 日本電気株式会社  
株式会社トクヤマ

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 3 月 1 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 34103705

【提出日】 平成14年 9月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/038

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

    【氏名】 落合 幸徳

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

    【氏名】 石田 真彦

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

    【氏名】 藤田 淳一

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

    【氏名】 小倉 卓

【発明者】

    【住所又は居所】 山口県徳山市御影町 1 番 1 号 株式会社トクヤマ内

    【氏名】 百田 潤二

【発明者】

    【住所又は居所】 山口県徳山市御影町 1 番 1 号 株式会社トクヤマ内

    【氏名】 大島 栄治

【特許出願人】

    【識別番号】 000004237

    【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【特許出願人】

    【識別番号】 000003182

    【氏名又は名称】 株式会社トクヤマ

## 【代理人】

【識別番号】 100071272

【弁理士】

【氏名又は名称】 後藤 洋介

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100077838

【弁理士】

【氏名又は名称】 池田 憲保

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012416

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0018587

【プルーフの要否】 要

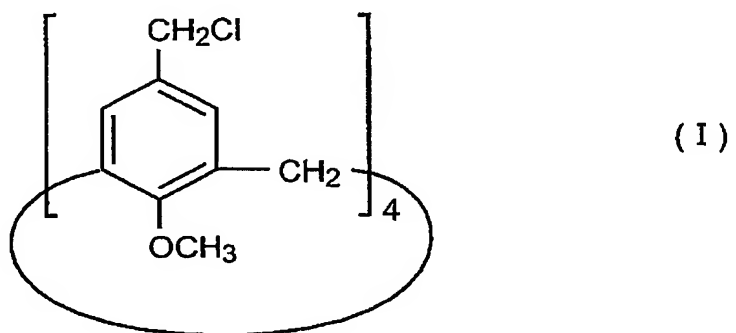
【書類名】 明細書

【発明の名称】 放射線レジスト

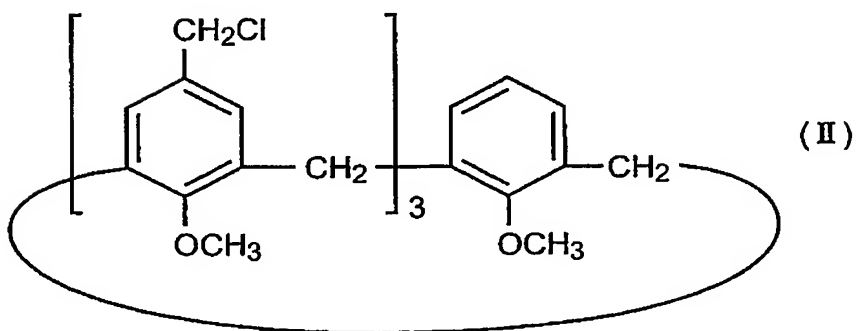
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記化 1 式の構造式 (I) で表される 5, 11, 17, 23-テトラクロロメチル-25, 26, 27, 28-テトラメトキシカリックス [4] アレーン (CMC 4 AOMe) ならびに下記化 2 式の構造式 (II) で表される 5, 11, 17-トリクロロメチル-25, 26, 27, 28-テトラメトキシカリックス [4] アレーン (CMC 3 AOMe) の内の少なくとも一方を主成分として含むことを特徴とするカリックスアレーン組成物。

【化 1】



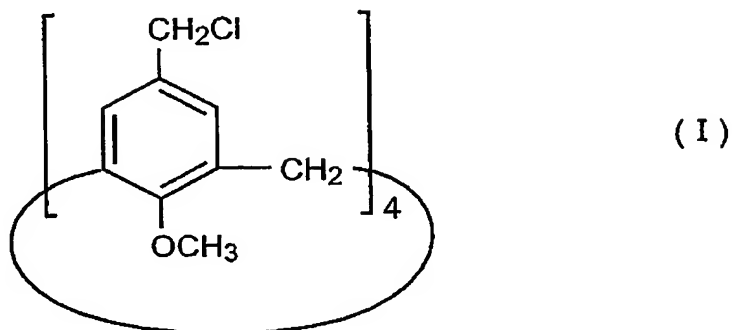
【化 2】



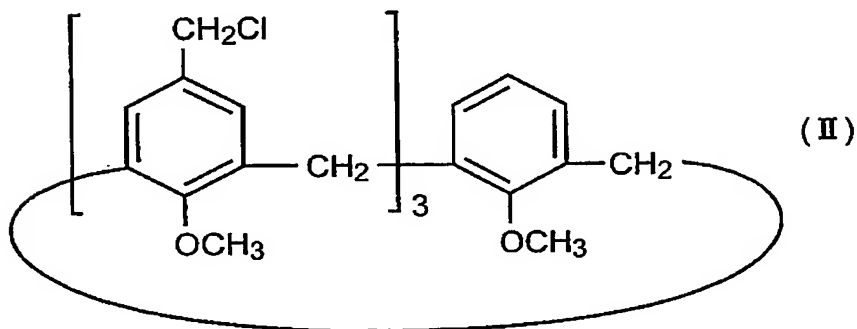
【請求項 2】 下記化 3 式の構造式 (I) で表される 5, 11, 17, 23-テトラクロロメチル-25, 26, 27, 28-テトラメトキシカリックス [4] アレーン (CMC 4 AOMe) ならびに下記化 4 式の構造式 (II) で表される 5, 11, 17-トリクロロメチル-25, 26, 27, 28-テトラメト

キシカリックス [4] アレーン (CMC 3 AOMe) の内の少なくとも一方が実効的な主成分であることを特徴とする放射線レジスト。

【化 3】

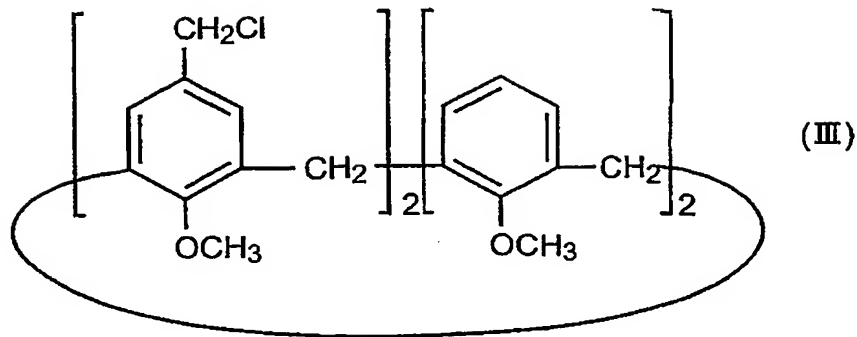


【化 4】

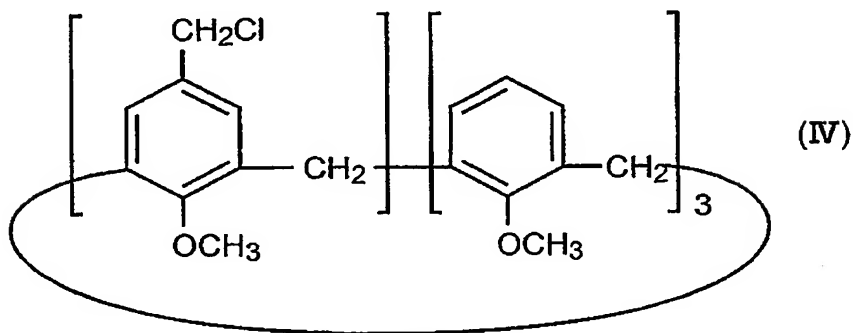


【請求項 3】 請求項 2 記載の放射線レジストに加えて、さらに下記化 5 式の構造式 (I I I) で表される 5, 11-ジクロロメチル-25, 26, 27, 28-テトラメトキシカリックス [4] アレーン (CMC 2 AOMe) もしくは下記化 6 式の構造式 (I V) で表される 5-モノクロロメチル-25, 26, 27, 28-テトラメトキシカリックス [4] アレーン (CMC 1 AOMe) の内の少なくとも一方を実効的な主成分として含むことを特徴とする放射線レジスト。

【化 5】



【化 6】



【請求項 4】 請求項 2 又は 3 記載の放射線レジストに加えて、さらにオリゴマーもしくは高分子を実効的な主成分として含むことを特徴とする放射線レジスト。

【請求項 5】 請求項 2 乃至 4 の内のいずれか一つに記載の放射線レジストにおいて、前記放射線は電子ビーム、X線、イオンビーム、原子ビーム、光のいずれかあるいは複数ビームであることを特徴とする放射線レジスト。

【請求項 6】 請求項 2 乃至 5 の内のいずれか一つに記載の放射線レジストを安全溶媒に溶解し、基板に塗布して露光したのち、安全溶媒を含む現像液によってすることを特徴とする放射線レジストの形成方法。

【請求項 7】 請求項 6 記載の放射線レジストの形成方法において、前記安全溶媒は、乳酸エチル (EL)、プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)、プロピオン酸エチル、酢酸-nブチル、2-ヘプタノンの内の少なくとも 1 種

であり、前記現像液は、前記安全溶媒に加えてテトラメチルアンモニウムハイドロオキシドの内の少なくとも一種であることを特徴とする放射線レジストの形成方法。

【請求項 8】 請求項 2 乃至 5 の内のいずれか一つに記載の放射線レジストを安全溶媒に溶解し、被加工物に塗布して露光したのち、安全溶媒を含む現像液により現像して微細レジストパターンを形成し、このパターンをマスクとして用いて微細加工を行うことを特徴とする微細加工方法。

【請求項 9】 請求項 8 記載の微細加工方法において、前記安全溶媒は、乳酸エチル (E L)、プロピレングリコールモノメチルエーテル (P G M E)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A)、プロピオン酸エチル、酢酸-nブチル、2-ヘプタノンの内の少なくとも 1 種であり、前記現像液は、前記安全溶媒に加えてテトラメチルアンモニウムハイドロオキシドの内の少なくとも一種であることを特徴とする微細加工方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体デバイスもしくは半導体集積回路や微細な構造体を形成するためのパターン形成やエッチングに使用されるレジストに関し、特に放射線照射露光用のカリックスアレーン誘導体からなるレジストに関する。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

微細パターン形成技術は、半導体デバイスもしくは半導体集積回路の形成技術として急速に発展してきた。パターンの微細化は、個々の半導体デバイスの高性能化すなわち高速化、低消費電力化を成し遂げ、デバイスの集積度を上げることにより高機能な半導体集積回路を実現してきた。現在、量産されている半導体集積回路の回路寸法（幅）は、130nm程度である。

##### 【0003】

半導体集積回路に用いられるデバイスは、シリコンを基板に用いたものであり、このデバイスが動作する寸法の微細化限界は5nm程度であると言われている。

。半導体デバイスもしくは集積回路の形成には、従来光露光が用いられており、現在は波長 256 nm のフッ化クリプトンレーザを用いた光露光が行われている。パターンの微細化に対応するためには、用いる光の波長を短くする必要がある、次世代では波長 195 nm のフッ化アルゴンレーザ、次次世代では波長 154 nm のフッ素レーザが用いられようとしている。さらに将来は、波長 11～135 nm の極端紫外光露光、波長 1 nm ほどの X 線露光などが研究されている。

#### 【0004】

一方、デバイスそのものの開発は、量産前に始めておく必要があるため、スループットは低い汎用性のある電子線露光技術が使われている。電子線露光には、マスクを用いた比較的スループットの高い方式が実用化されているが、解像度は 50 nm 程度である。その一方、細く絞った電子線を用いる電子線露光は、任意のパターンが形成できる実用性と超高解像度が両立した露光技術であり、50 nm 以下の解像度が容易に得られ、量子サイズ効果の研究や超微細トランジスタの試作に用いられている。電子ビームの直径は、細いものでは 1 nm ほどであるが、得られる最小パターンはレジストの解像度で決まり、実用性の高い有機分子を用いたレジストではポジ型の PMMA で 10 nm 程度である。

#### 【0005】

ネガ型及びポジ型レジスト組成物としては、ポリエチレン基を基本骨格として用いたものが提案されている（例えば、特許文献 1 及び特許文献 2 参照）。

#### 【0006】

一方 10 nm 程度の分解能を持つネガ型のレジストとしてカリックスアレーンレジストが提案されている（例えば、特許文献 3、特許文献 4、特許文献 5 参照）。

#### 【0007】

特許文献 3、4、5 においては、アセチル化により溶媒に可溶となることが示され、クロロ化によって、放射性に対する感度が高くなることが示されている（例えば、特許文献 6 参照）。このカリックスアレーンレジストによりネガ型レジストでも 10 nm レベルのパターン形成を容易に行えるようになっている。

#### 【0008】



ここで、レジスト材料である CMC 4 AOMe 又は CMC 3 OMe の合成方法は、例えば、非特許文献 1 に示されている。

【0009】

【特許文献 1】

特開 2001-281864 公報

【0010】

【特許文献 2】

特開 2002-49153 公報

【0011】

【特許文献 3】

特公平 6-53819 号公報

【0012】

【特許文献 4】

特公平 7-23340 号公報

【0013】

【特許文献 5】

特開 2000-330281 公報

【0014】

【特許文献 6】

特許第 2792508 号公報

【0015】

【非特許文献 1】

長崎等：「テトラヘドロン」、第 48 巻、797～804 頁、1992 年

【0016】

【発明が解決しようとする課題】

上記に示したように、カリックスアレーンは、ネガ型レジストとして働き、10 nm ほどの解像度が得られる超高解像度レジストとして有用である。しかし、このレジスト材料が溶解する溶媒はジクロロベンゼン、モノクロロベンゼンなどの塩素を含有した有機溶媒であり、現像にはキシレンなどの有機溶媒が使用され

る。これらの塩素を含有した溶媒は、オゾン層破壊物質として使用が禁止される方向にあり、また作業環境上好ましくないとして使用が禁止される方向である。

#### 【0017】

これら溶媒や現像液はパターン形成プロセスにおいて大量に使用するとともに揮発性であるため完全に回収することが難しく、そのため半導体集積回路などの量産現場では使用が許可されない。

#### 【0018】

このように従来のカリックスアレーンは、量産工場のように溶媒ならびに現像液を大量に消費する現場では使用できないため、実験室レベルでの使用は可能でも、実質的に半導体デバイスの製造に用いることが難しかった。また、近年はナノテクノロジーへの期待が高まり、10 nm以下の超微細パターンに対する要求が高まり、従来のカリックスアレーンの解像度の不足が指摘されるようになった。

#### 【0019】

そこで、本発明の技術的課題は、従来のカリックスアレーンより高解像度であり、作業環境上比較的問題の少ない溶媒、即ち、安全溶媒に可溶で、ならびに安全な現像液を用いて安全に現像することができるレジスト材料、それを用いた露光方法並びに微細加工方法を提供することにある。

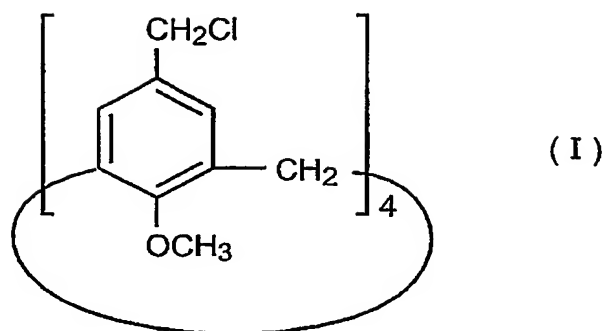
#### 【0020】

##### 【課題を解決するための手段】

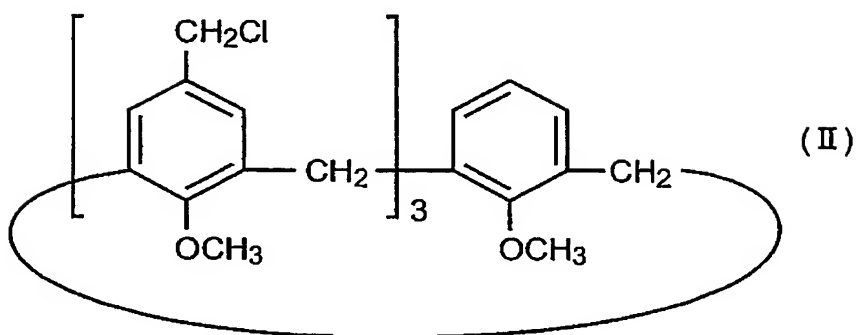
本発明では、上記課題を解決するために、カリックスアレーン誘導体を種々合成し検討した結果、下記化5式の構造式(I)で表される5, 11, 17, 23-テトラクロロメチルー25, 26, 27, 28-テトラメトキシカリックス[4]アレーン(CMC4AOMe)もしくは下記化6式の構造式(II)で表される5, 11, 17-トリクロロメチルー25, 26, 27, 28-テトラメトキシカリックス[4]アレーン(CMC3AOMe)組成物の内の少なくとも一方を含むレジストが有望であることを見出したものである。

#### 【0021】

## 【化 7】



## 【化 8】



即ち、本発明によれば、上記化 7 式の構造式 (I) で表される 5, 11, 17, 23-テトラクロロメチル-25, 26, 27, 28-テトラメトキシカリックス [4] アレーン (CMC 4 AOMe) ならびに上記化 8 式の構造式 (II) で表される 5, 11, 17-トリクロロメチル-25, 26, 27, 28-テトラメトキシカリックス [4] アレーン (CMC 3 AOMe) の内の少なくとも一方を主成分として含むことを特徴とするカリックスアレーン組成物が得られる。

## 【0022】

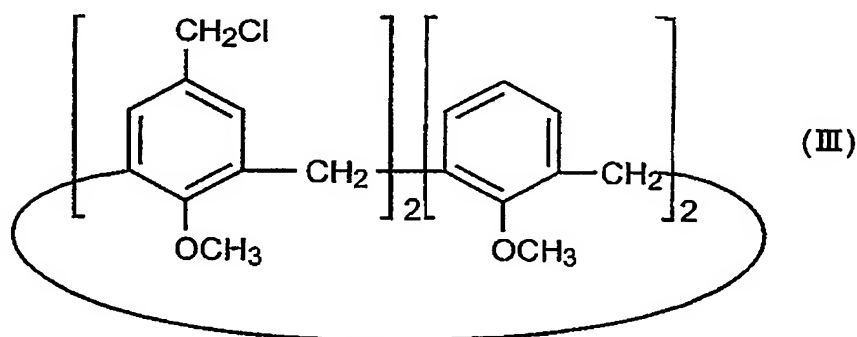
また、本発明によれば、上記化 7 式の構造式 (I) で表される 5, 11, 17, 23-テトラクロロメチル-25, 26, 27, 28-テトラメトキシカリックス [4] アレーン (CMC 4 AOMe) ならびに上記化 8 式の構造式 (II) で表される 5, 11, 17-トリクロロメチル-25, 26, 27, 28-テトラメトキシカリックス [4] アレーン (CMC 3 AOMe) の内の少なくとも一方が実効的な主成分であることを特徴とする放射線レジストが得られる。

## 【0023】

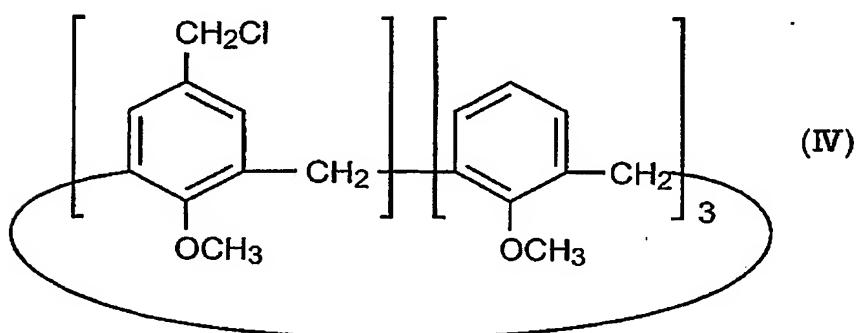
また、本発明によれば、前記放射線レジストに加えて、さらに下記化9式の構造式(III)で表される5,11-ジクロロメチル-25,26,27,28-テトラメトキシカリックス[4]アレーン(CMC2AOMe)もしくは下記化10式の構造式(IV)で表される5-モノクロロメチル-25,26,27,28-テトラメトキシカリックス[4]アレーン(CMC1AOMe)の内の少なくとも一方を実効的な主成分として含むことを特徴とする放射線レジストが得られる。

## 【0024】

## 【化9】



## 【化10】



また、本発明によれば、前記いずれかの放射線レジストに加えて、さらにオリゴマーもしくは高分子を実効的な主成分として含むことを特徴とする放射線レジストが得られる。

## 【0025】

また、本発明によれば、前記いずれか一つの放射線レジストにおいて、前記放射線は電子ビーム、X線、イオンビーム、原子ビーム、光のいずれかあるいは複数ビームであることを特徴とする放射線レジストが得られる。

#### 【0026】

また、本発明によれば、前記いずれかに記載の放射線レジストを安全溶媒に溶解し、基板に塗布して露光したのち、安全溶媒を含む現像液によってすることを特徴とする放射線レジストの形成方法が得られる。

#### 【0027】

また、本発明によれば、前記放射線レジストの形成方法において、前記安全溶媒は、乳酸エチル（EL）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピオン酸エチル、酢酸-nブチル、2-ヘプタノンの内の少なくとも1種であり、前記現像液は、前記安全溶媒に加えてテトラメチルアンモニウムハイドロオキシドの内の少なくとも一種であることを特徴とする放射線レジストの形成方法が得られる。

#### 【0028】

また、本発明によれば、前記いずれか一つの放射線レジストを安全溶媒に溶解し、比加工物に塗布して露光したのち、安全溶媒を含む現像液により現像して微細レジストパターンを形成し、このパターンをマスクとして用いて微細加工を行うことを特徴とする微細加工方法が得られる。

#### 【0029】

さらに、本発明によれば、前記微細加工方法において、前記安全溶媒は、乳酸エチル（EL）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピオン酸エチル、酢酸-nブチル、2-ヘプタノンの内の少なくとも1種であり、前記現像液は、前記安全溶媒に加えてテトラメチルアンモニウムハイドロオキシドの内の少なくとも一種であることを特徴とする微細加工方法が得られる。

#### 【0030】

#### 【作用】

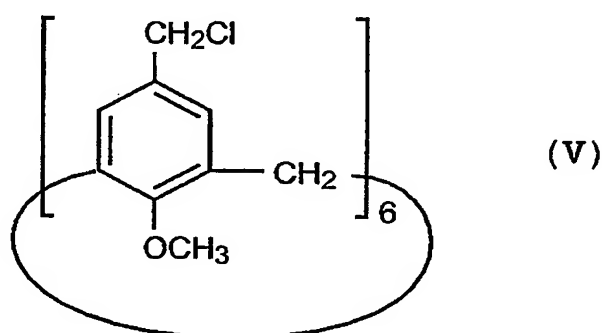
本発明のレジストに使用される上記化5式の構造式 (I) で表されるカリックスアレーン (CMC 4 AOMe) は、下記化11式の構造式 (V) で表され、特許文献6に開示されている5, 11, 17, 23, 29, 35-ヘキサクロロメチル-37, 38, 39, 40, 41, 42-ヘキサメトキシカリックス [6] アレーン (CMC 6 AOMe) と同様な構造をもっているが、ベンゼン環数4個で相違している。

### 【0031】

また、本発明のレジストに使用される上記化8式の構造式 (II) で表される CMC 3 AOMe の場合、4つのベンゼン環中3つのベンゼン環にクロロメチル基が結合し、4つのベンゼン環にメトキシ基が結合しており、CMC 6 AOMe とは構造が相違している。

### 【0032】

### 【化11】



本発明のレジストに使用されるカリックスアレーン化合物は CMC 6 AOMe と比較し、多くの点で作用が異なっており、実用的に有用である。

### 【0033】

まず、本発明の化合物は、従来のヘキサクロロメチルヘキサメトキシカリックス [6] アレーンと比較し、分子量が小さいためさらに高い解像度を有しており、超微細パターン形成が可能で、半導体デバイス試作や製造のみならず、バイオチップなどのナノテクノロジー全般の有意な材料である。本発明の材料をレジストとして用いてパターンを形成したのち、本レジストパターンをマスクとしてエッ

チング加工を施すことにより、レジストの下地材料を加工し、下地材料を微細加工することができる。

#### 【0034】

さらに、本発明の化合物又は組成物は、多くの作業環境性にすぐれた溶媒いわゆる安全溶媒に可溶である。具体的には乳酸エチル (EL)、プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)、プロピオン酸エチル、酢酸-nブチル、2-ヘプタノンなどの、安全溶媒として認定され半導体量産工場で使用が許されるこれらの溶剤に可溶である。これらの溶剤は、一般に市販されている多くのレジスト材料の溶媒でもある。そして、これらの溶剤に溶かした溶液は、スピンコーティングによって、シリコンなどの半導体基板上に薄く均一な膜を形成することができる。そして、形成した膜を電子線などで露光し現像することにより微細なパターンを形成することができる。このとき用いることができる現像液は、CMC 6 A OMeの現像液として用いたキシレンが使えることは勿論、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)、プロピオン酸エチル、酢酸-nブチル、2-ヘプタノンなどの安全溶媒で現像することができる。さらに半導体量産現場で用いられている一般のレジストの現像液であるテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (TMAH) で現像することができる。

#### 【0035】

さらに、本発明のレジストをCMC 4 OMeとCMC 3 OMeの混合物を主成分として構成した組成物の場合、溶剤への溶解性が向上し、エッジラフネスが改良されシャープなパターンを得ることができる。CMC 4 A OMeとCMC 3 A OMeの組成比としては、99.5 : 0.5 ~ 0.5 : 99.5の範囲であり、好ましくは99 : 1 ~ 1 : 99であり、さらに好ましくは95 : 5 ~ 5 : 95での範囲である。またこれの組成物以外に他の種類のカリックスアレーン類や高分子が含まれても良く、同様に溶解性が向上しエッジラフネスが改善される。

#### 【0036】

本発明のCMC 4 A OMe又はCMC 4 A OMeとCMC 3 A OMeが含まれ

る組成物は、安全溶媒に可溶であること、安全溶媒ならびにテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドで現像できるという有用な性質を有している。これにより作業環境上問題が少ないため、シリコンデバイスなどのレジストを消費する量産現場においても使用に問題なく、実用的なレジスト材料である。

#### 【0037】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照しながら説明する。

#### 【0038】

図1は本発明の実施の形態によるレジストの合成及び微細パターンの形成方法を示す工程図である。図1を参照すると、レジスト材料であるCMC4AOMe又はCMC3OMeの合成は、前述の非特許文献1に開示された方法を用いて行う。

#### 【0039】

まず、原料である25, 26, 27, 28-テトラメトキシカリックス〔4〕アレーンを、50倍量のジオキサンに溶解し、40モル倍のパラホルムアルデヒド、5倍量の酢酸、10倍量の濃塩酸、10倍量の85%リン酸を加え、100℃で8時間加熱攪拌する。反応後、反応液を氷水に注入し、析出する白色固体を濾取する。

#### 【0040】

合成過程として、前記固体をクロロホルムに溶解し、水を加え、水相が中性になるまで、洗浄する。クロロホルム相を硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮し、組成物を得る（ステップS1）。この組成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒／酢酸エチル：ヘキサン＝1：7）により精製する（ステップS2）。

#### 【0041】

精製して得られたカリックスアレーンの誘導体を、必要に応じて適当な混合比で混合し組成物とする。また必要に応じてオリゴマーやポリマーを添加し混合する。

#### 【0042】



次に、合成して得られた材料もしくは組成物を、溶剤に溶かす（ステップ S 3）。

#### 【0043】

ここで、溶剤には、先に述べたように非安全溶媒であるモノクロロベンゼンもしくはジクロロベンゼンに溶かすことも可能であるが、本材料の特徴である安全溶媒に可溶であること、すなわち乳酸エチル（EL）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピオン酸エチル、酢酸-nブチル、2-ヘプタノンなどに溶かし込む。十分に溶かすためにスタイラーなどを用いて攪拌することは有効である。溶解する溶剤はここに上げた溶剤に限定されるものではない。

#### 【0044】

次に、塗布工程として、溶かした溶液を、回転塗布法によりシリコン基板などの被加工物に塗布する。基板は、ステップ S 4 a で示すように、シリコン基板、ステップ S 4 b に示す膜付き基板、ステップ S 4 c に示すように、ハードマスク付基板であっても良い。塗布膜厚は回転数により制御される。回転塗布後は溶剤を飛散されるためにプリベークと呼ばれる加熱工程を行うこともある。加熱は例えば 80℃ から 170℃ 程度の温度で窒素雰囲気中のオーブンもしくはホットプレートなどで加熱する。時間は 1 分程度から数時間程度である。このプロセス条件は所望の加工処理に最適な条件を選択することが望ましい。代表的な塗布条件は回転数 3000 rpm で 30 秒から 1 分間回転すると、プリベーク後膜厚 30 nm 程度が得られる。この膜厚は、加工対象物とレジストのエッチング比や、エッチング深さにより適当に変えることが望ましい。塗布する基板は、シリコン基板のみ、シリコンにシリコン酸化膜、ポリシリコンの膜、アルミの膜がついたものなどが可能である。これ以外にも必要に応じて被加工膜を選択することができる。また非加工膜の加工深さが深い場合や、エッチング速度が高くない場合は、ハードマスクと称する中間膜を被加工膜の上に形成しておく。レジストで形成したパターンをこの中間膜に一旦転写し、エッチング耐性の高い中間膜をマスクとして、さらのその下の被加工物を効率的にエッチング加工することができる。ハードマスクとしては、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜などの膜がよく用いられ

る。

#### 【0045】

次に、塗布後、レジスト膜を放射線で露光する（ステップS5）。微細なパターンを形成する場合は、電子線で露光する事が多い。電子線は、ビーム径を数nm程度まで細くでき、超微細パターンを形成するには好適である。また電子線以外にも、一般の光露光で用いられている紫外線、X線、極端紫外線（EUV）、イオンビーム、原子ビームなどで露光することも可能である。

#### 【0046】

次に露光したレジスト膜を現像する（ステップS6）。現像には、レジスト材料の溶媒として用いた乳酸エチル（EL）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピオン酸エチル、酢酸-nブチル、2-ヘプタノンやテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、キシレンなどを用いることができる。基本的に露光部と未露光部の溶解速度が異なる溶媒を現像液として用いることが可能である。現像は、露光したレジストもしくは試料を現像液に30秒から数分程度浸漬するか現像液に接触させる。本レジストは、照射した放射線量が増えると現像液に溶けづらくなり、パターンが形成される。このように本レジストはネガ型レジストとして働く。

#### 【0047】

図2は本発明の実施の形態によるレジストの露光特性の一例を示す図であり、レジストは5, 11, 17, 23-テトラクロロメチルー25, 26, 27, 28-テトラメトキシカリックス[4]アレーン（CMC4AOMe）／5, 11, 17-トリクロロメチルー25, 26, 27, 28-テトラメトキシカリックス[4]アレーン（CMC3AOMe）＝7／3の組成物であり、その組成物を乳酸エチルに溶解し、加速50kVのガウシアン電子ビームで露光し、乳酸エチルもしくはキシレンで現像した。横軸は、電子線照射量、縦軸は現像後の膜厚を示している。

#### 【0048】

図2を参照すると、これに示される特性は、構造式（I）の5, 11, 17,

23-テトラクロロメチルー25, 26, 27, 28-テトラメトキシカリックス [4] アレーン (CMC 4 AOMe) ならびに5, 11, 17-トリクロロメチルー25, 26, 27, 28-テトラメトキシカリックス [4] アレーン (CMC 3 AOMe) が分子数比で7:3の割合に混合したものである。照射した電子線は加速電圧50 kVのガウシアンビーム型電子線である。溶媒には乳酸エチルを用い、現像は乳酸エチルとキシレンを用いている。比較のためにCMC 6 AOMeの特性も示している。電子線照射量が増えるに従い、現像後も現像液に溶けずにレジスト膜が残るようになる。乳酸エチル、キシレンとも1 mC/cm<sup>2</sup>程度の照射量で半分程度の膜厚が残るようになり、2 mC/cm<sup>2</sup>程度の照射量ではほぼ塗布時の膜厚が残るようになる。塗布時の膜厚が残る露光量を一般的にレジストの感度と呼ぶ。キシレン現像より乳酸エチル現像の方が若干感度が高い。比較のためのCMC 6 AOMeはさらに感度が高いことがわかる。この理由は、分子量の違いにより、分子量の小さいCMC 4 AOMe又はCMC 4 OMeとCMC 3 OMeの組成物の方が同じ重合度をえるためにより多くの電子線照射が必要であったと考えられる。

#### 【0049】

図2に示したレジストの感度は、一般的な市販されているレジストの感度と比較すると低い。しかし、高解像度になるほど感度は低下する傾向にあり、クロル化していないMC 6 AOA cの感度は10 mC/cm<sup>2</sup>と悪く、本レジストは高解像度であるにも関わらず比較的高い感度を有している。

#### 【0050】

図3及び図4は本発明の実施の形態による現像後のレジストパターンの一例を示す電子顕微鏡写真で、図3はキシレン現像、図4は乳酸エチルで現像したもので基板はシリコンである。50 kVのガウシアンビームを用い一本線描きで露光した線パターンである。いずれの例でも線幅は約8 nm程度で非常に高解像度である。図3ならびに図4で示すレジストパターンは、構造式(I)の5, 11, 17, 23-テトラクロロメチルー25, 26, 27, 28-テトラメトキシカリックス [4] アレーン (CMC 4 AOMe) ならびに化2の5, 11, 17-トリクロロメチルー25, 26, 27, 28-テトラメトキシカリックス [4]

アレーン (CMC 3 AOMe) が分子数比で 7 : 3 の割合に混合したものであり、高感度で、線幅 8 nm の高解像度パターンが得られている。

#### 【0051】

また、レジストの組成物としては、化 4 式又は化 8 式の構造式 (I V) に示す 5-モノクロロメチル-25, 26, 27, 28-テトラメトキシカリックス [4] アレーンもしくは化 3 に示す 5, 11-ジクロロメチル-25, 26, 27, 28-テトラメトキシカリックス [4] アレーンが、前記構造式 (I) の組成物に、どちらか一方もしくは両方が混合しているものでも良い。またさらにはカリックスアレーン以外の適度な分子量のオリゴマーや高分子が混合していても良い。これらの組成からなるレジストも、安全溶媒に可溶で、放射線に対して感度があり、安全溶媒で現像できて微細パターンを形成でき、微細形状の作製に用いることができる。

#### 【0052】

以上説明したように、本レジストを用いて微細なレジストパターンを形成できる。この後、必要に応じて下地を加工する場合は、このレジストパターンをマスクとして、エッチング加工する。エッチングはプラズマやイオンを用いたドライエッチングと溶液を用いたウエットエッチングがあるが、微細な形状を精度良く形成するためにはドライエッチングが一般に用いられる。例えば、アルゴンイオンを用いたスパッタもしくはミリングにより下地の被加工物をエッチング加工することができる。より効率的にエッチングするためには、反応性イオンエッチングを用い、被加工物の材料に応じて用いるイオンすなわちガス種やガスの混合比を変える。例えば、シリコン酸化膜のエッチングには、フッ素系のガスや臭素系のガスを用い、砒化ガリウム (GaAs) などの化合物系のエッチングには塩素系のガスを用いる。具体的には  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{CClF}_2$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{CBrF}_3$ ,  $\text{SF}_6$  などのガスやそれらのガスに酸素やアルゴンガスを混合する。このガス種や混合の組み合わせは多数ある。また目的とする加工物のエッチング速度がレジストマスクのエッチング速度と比較しあまり速くないもしくは遅い場合は、エッチング耐性の高い中間膜にレジストパターンを一旦転写し、この中間膜をマスクとして下地を加工することが行われる。この場合、中間膜に転写する場

合はレジストとのエッチング速度比が取れるガス種を用い、中間膜をマスクとして下地をエッチングする場合は、中間膜と下地とのエッチング速度比がとれるガス種に変えることがよく行われる。またイオンやプラズマを生成する方法は多種あり、そのいずれも適用可能である。

#### 【0053】

##### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明の放射線レジストは、10nm以下のパターンが形成できるほど高解像度であり、半導体デバイスの微細化や量子効果の研究、バイオチップの製作などナノテクノロジーの有力な材料を提供することができる。

#### 【0054】

また、本発明の放射線レジストは、人体に安全ないしは環境負荷の少ない溶媒に可溶であるので、特にレジストを大量に使用する半導体量産現場などで使用することが可能である。

##### 【図面の簡単な説明】

#### 【図1】

本発明の実施の形態によるレジストの合成方法ならびに微細パターン形成方法を示す工程図である。

#### 【図2】

本発明の実施の形態によるレジストの露光特性の一例を示す図である。

#### 【図3】

本発明の実施の形態によるレジストを電子線で露光し現像して得られた線パターンの一例を示した電子顕微鏡写真であり、基板はシリコン、現像はキシレンで行っている。

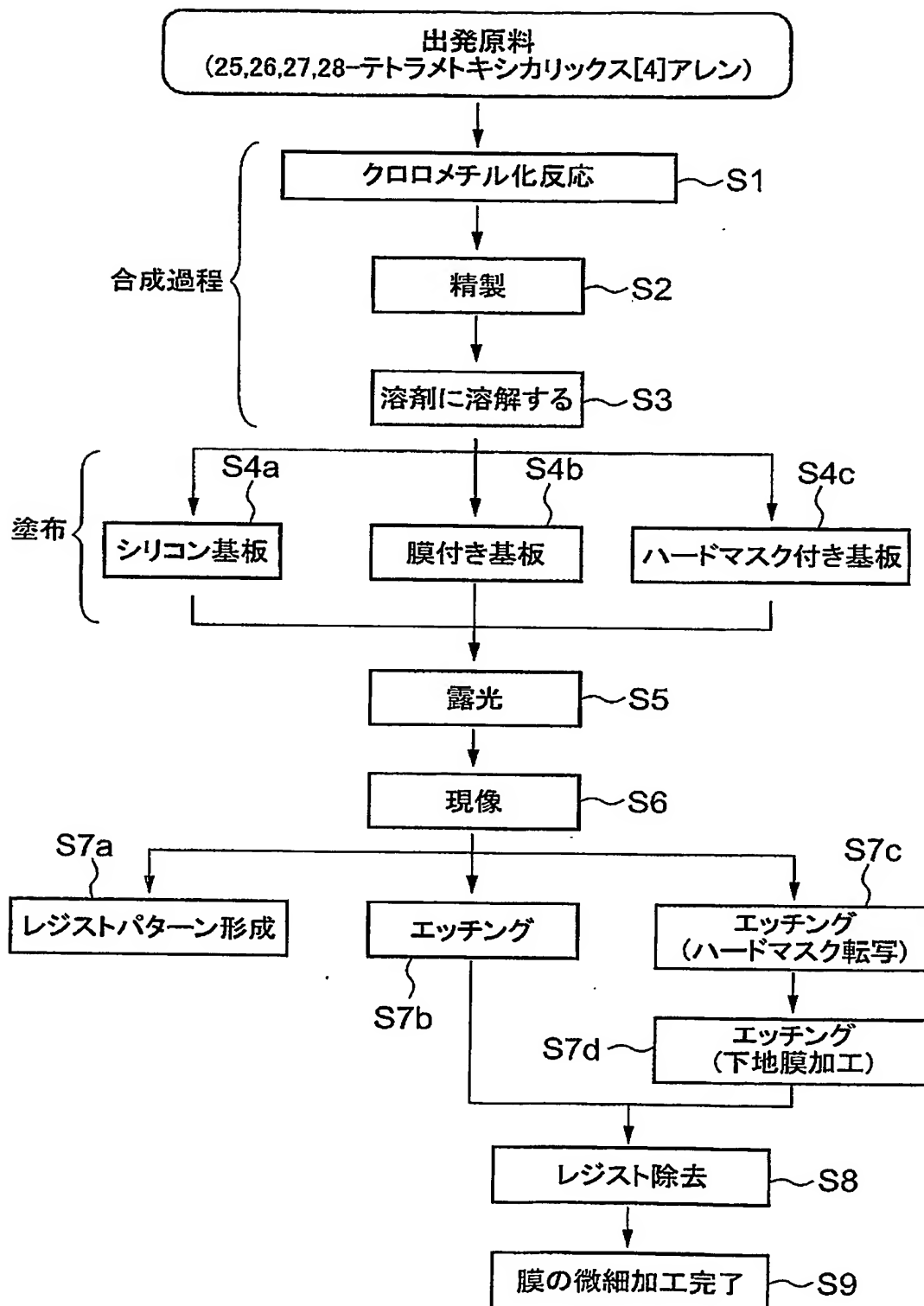
#### 【図4】

本発明の実施の形態によるレジストを電子線で露光し現像して得られた線パターンの一例を示した電子顕微鏡写真で、基板はシリコン、現像は乳酸エチルで行っている。

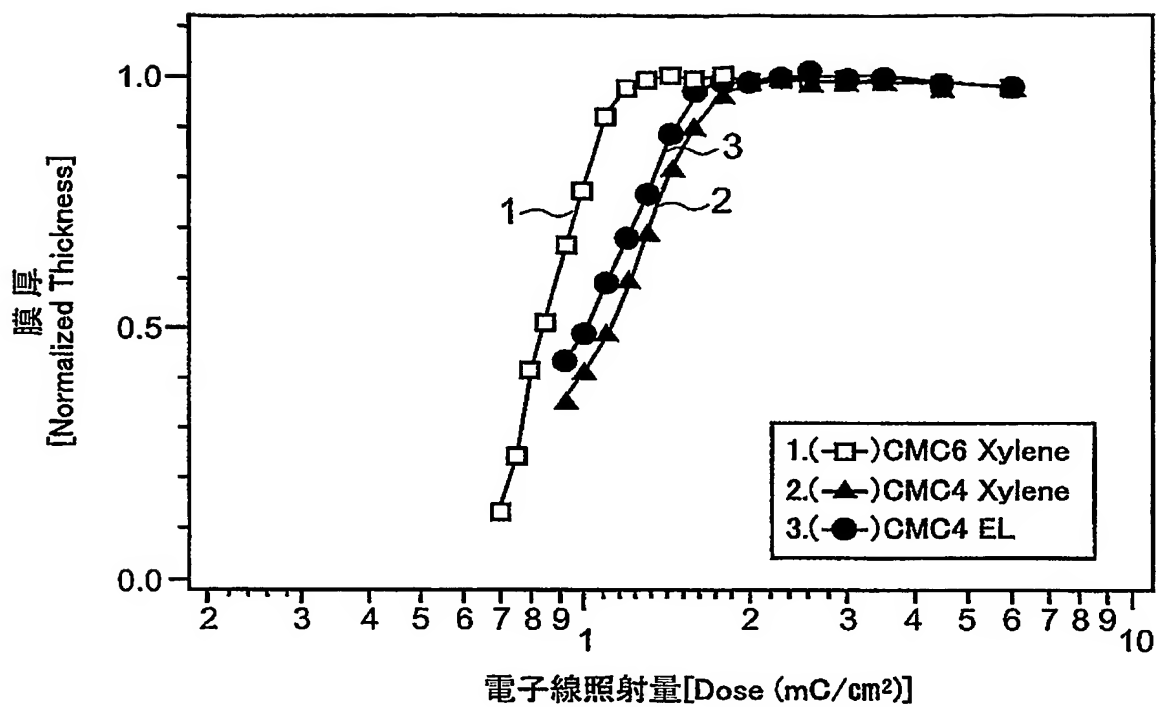
【書類名】

図面

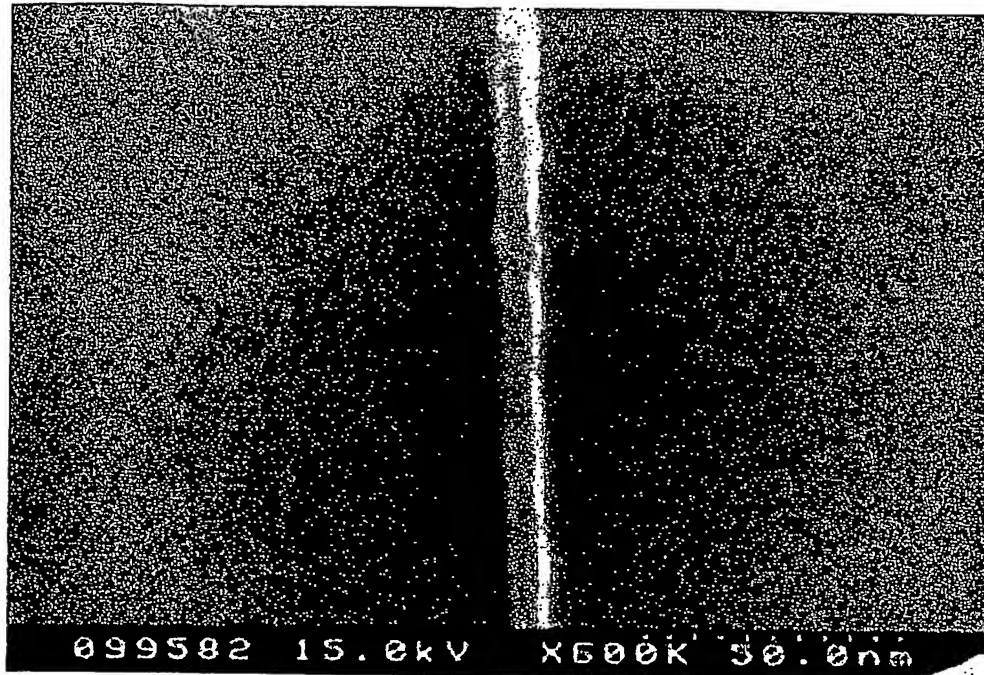
【図 1】



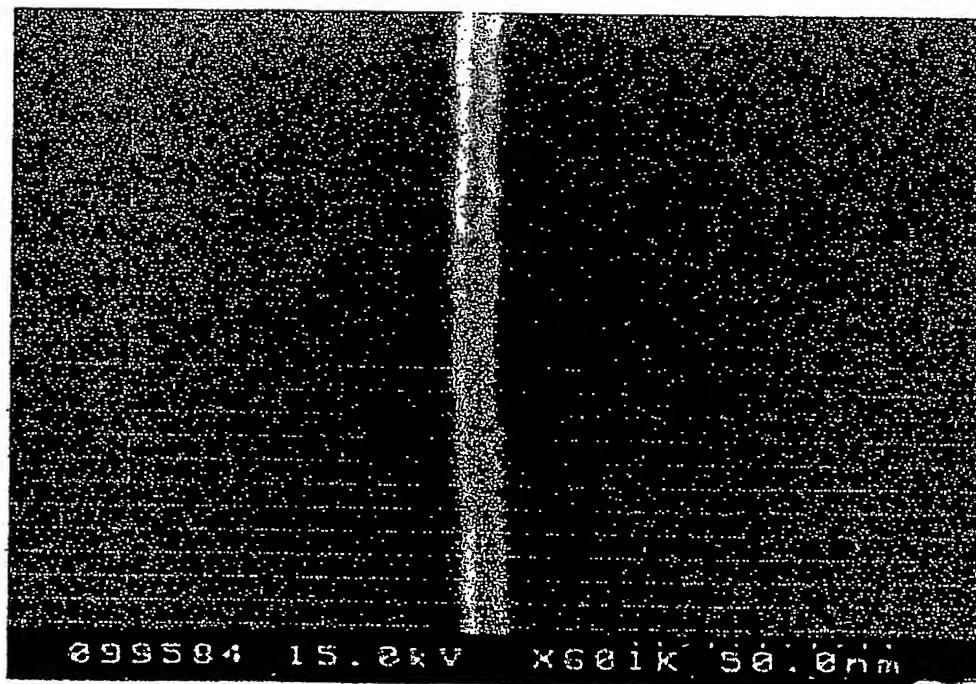
【図 2】



【図3】



【図4】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 解像度が高く、安全溶媒に可溶で、安全溶媒で現像できる感光性レジスト材料、それを用いた露光方法ならびに微細加工方法を提供することにある。

【解決手段】 放射線レジストは、テトラクロロメチルテトラメトキシカリックス〔4〕アレーンもしくはトリクロロメチルテトラメトキシカリックス〔4〕アレーンのうち、前者か、あるいは前者と後者の両方が実効的な主構成成分である。レジスト材料は、安全溶媒すなわち乳酸エチル（EL）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピオン酸エチル、酢酸-nブチル、2-ヘプタノンなどに可溶で、現像はこれらの溶媒に加えてテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドでも可能である。このレジストを電子線で露光する事により8nmの超高解像度が得られ、このレジストをマスクとして、各種の材料を微細加工することができる。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 2 3 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝五丁目 7 番 1 号

氏 名

日本電気株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 1 8 2 ]

- |          |                     |
|----------|---------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 4 年 4 月 6 日   |
| [変更理由]   | 名称変更                |
| 住 所      | 山口県徳山市御影町 1 番 1 号   |
| 氏 名      | 株式会社トクヤマ            |
|          |                     |
| 2. 変更年月日 | 2 0 0 3 年 4 月 2 3 日 |
| [変更理由]   | 住所変更                |
| 住 所      | 山口県周南市御影町 1 番 1 号   |
| 氏 名      | 株式会社トクヤマ            |